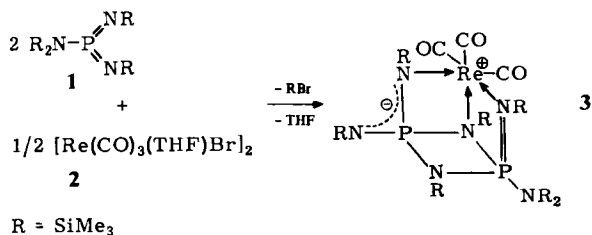


**3** bildet hellgelbe, hydrolyseempfindliche Kristalle, die in Pentan, Benzol und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gut löslich sind. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum<sup>[4b]</sup> enthält Signale für Protonen sieben unterschiedlicher  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppen; dies ist mit einer zusätzlichen Rotationsbehinderung um die  $\text{R}_2\text{N}-\text{P}$ -Bindung in Einklang.



Die Kristallstrukturanalyse<sup>[5]</sup> bestätigt, daß **3** einen verzerrten Kubus mit fehlender Ecke bildet (Fig. 1). Der Abstand  $\text{P2}-\text{N21}$  ist mit 142(2) pm ungewöhnlich kurz; er reicht innerhalb  $3\sigma$  nahe an die unterste Grenze des bisher kürzesten  $\text{P}=\text{N}$ -Abstandes<sup>[3b]</sup> von 150.5(4) pm in Monophosphazenen heran. Aufgrund des schlechten Kristallmaterials sowie dessen großer Empfindlichkeit ist die Strukturbestimmung relativ ungenau. Dieser kurze  $\text{P}=\text{N}$ -Abstand ( $U$ -Wert von  $\text{P2}$  ( $U_{\text{eq}}$ ) und  $\text{N21}$ : 0.042(4) bzw. 0.042(7)  $\text{\AA}^2$ ) sollte daher nicht überbewertet werden. Bemerkenswert ist die nahezu lineare Anordnung der exocyclischen  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{P}$ -Einheit ( $\text{Si13}-\text{N13}-\text{P1}$  173.9(19)°).

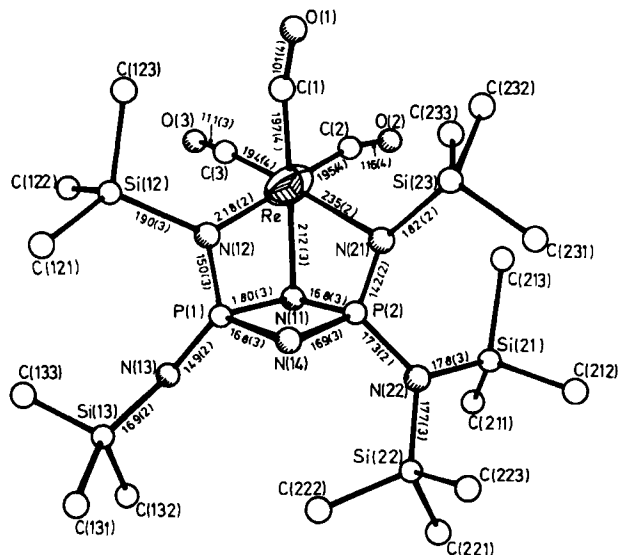


Fig. 1. Struktur von **3** im Kristall (die  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppen an  $\text{N11}$  und  $\text{N14}$  wurden weggelassen). Bindungslängen [pm] und ausgewählte Bindungswinkel [°]:  $\text{N11}-\text{Re}-\text{N12}$  65.8(9),  $\text{N11}-\text{Re}-\text{N21}$  64.1(9),  $\text{N12}-\text{Re}-\text{N21}$  89.6(9),  $\text{P1}-\text{N12}-\text{Re}$  106.1(13),  $\text{P1}-\text{N11}-\text{Re}$  98.0(12),  $\text{N11}-\text{P1}-\text{N12}$  89.8(13),  $\text{P2}-\text{N21}-\text{Re}$  96.6(11),  $\text{P2}-\text{N11}-\text{Re}$  97.7(11),  $\text{N11}-\text{P2}-\text{N21}$  100.3(14),  $\text{N11}-\text{P1}-\text{N14}$  85.0(13),  $\text{N11}-\text{P2}-\text{N14}$  88.8(13),  $\text{P1}-\text{N11}-\text{P2}$  90.8(14),  $\text{P1}-\text{N14}-\text{P2}$  94.7(15).

Eingegangen am 7. Februar 1983 [Z 272]

[1] a) E. Niecke, W. Flick, *Angew. Chem.* 86 (1974) 128; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 134; b) O. J. Scherer, N. Kuhn, *Chem. Ber.* 107 (1974) 2123.

[2] Übersicht: F. H. Westheimer, *Chem. Rev.* 81 (1981) 313.

[3] a) R. Appel, M. Halstenberg, *J. Organomet. Chem.* 121 (1976) C47; b) S. Pohl, *ibid.* 142 (1977) 195.

[4] a) **3**: Zu 1100 mg (3 mmol) frisch destilliertem **1** [1b] in 5 mL wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tropft man bei Raumtemperatur 635 mg (0.75 mmol) **2** in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , rührt 15 min und zieht das Lösungsmittel ab. Den gelben, schmierigen Rückstand eluiert man mit 8 mL Pentan (ca. 10 min unter leichtem Erwärmen und Rühren), filtriert über Filterflocken und kühlt 1

d auf  $-30^\circ\text{C}$  und 1 d auf  $-90^\circ\text{C}$ . Die hellgelben Kristalle werden nach dem Abtrennen mit 1 mL kaltem Pentan gewaschen und 1 h bei 0.01 Torr getrocknet; Ausbeute 490 mg (35%). – b)  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS int.):  $\delta$  = 0.648 (s), 0.540 (s), 0.482 (s), 0.36 (d,  $^4J_{\text{PH}} = 0.75$  Hz), 0.355 (s), 0.347 (s), 0.329 (s);  $^{13}\text{C}$  [ $^1\text{H}$ ]-NMR ( $[\text{D}_8]$ Toluol, TMS int., 183 K):  $\delta$  = 199.3 (s), 195.8 (s), 195.6 (s) (3 CO);  $^{31}\text{P}$  [ $^1\text{H}$ ]-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta$  = 10.3 (d),  $-18.6$  (d,  $^2J_{\text{PP}} = 16.9$  Hz); IR (Pentan):  $\nu(\text{CO})$  = 2018, 1915, 1895  $\text{cm}^{-1}$ .

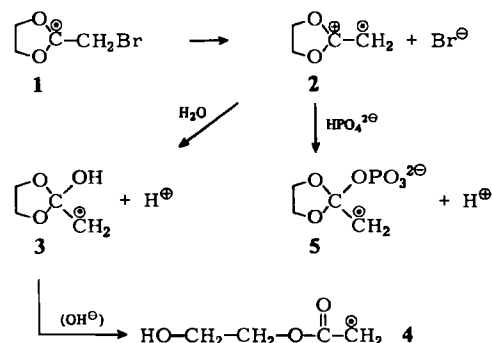
[5] Monoklin, Raumgruppe  $\text{C}_2^2-\text{P}_2$ ,  $Z = 2$ ;  $a = 1105.5(5)$ ,  $b = 1763.2(7)$ ,  $c = 1171.5(5)$  pm,  $\beta = 103.98(8)^\circ$ ; 2151 unabhängige Reflexe mit  $I > 2.5\sigma(I)$ ;  $R_w = 0.079$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50385, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## 1,1-Dialkoxytrimethylen-Radikalkationen

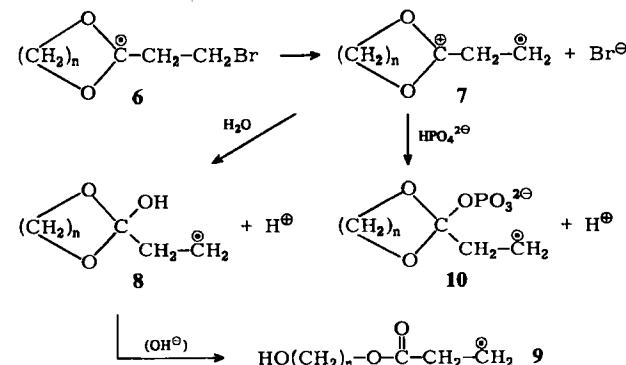
Von Günther Koltzenburg, Günter Behrens und Dietrich Schulte-Frohlinde\*

Professor Günther O. Schenck zum 70. Geburtstag gewidmet

Das Radikal **1** dissoziiert in wäßriger Lösung sehr schnell in  $\text{Br}^\ominus$  und das ESR-spektroskopisch nachweisbare 1,1-Dialkoxyethylen-Radikalkation **2**, das mit  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^\ominus$  und  $\text{HPO}_4^{2\ominus}$  zu den Radikalen **3**, **4** bzw. **5** reagiert<sup>[1]</sup>.



Wie wir nun fanden, zerfällt auch das zu **1** homologe Radikal **6a** überraschenderweise unter ähnlichen Bedingungen in die zu **3–5** homologen Radikale **8a–10a** (Tabelle 1). Wir nehmen an, daß das 1,1-Dialkoxytrimethylen-Radikalkation **7a** als Zwischenstufe auftritt. Das ringhomologe Radikal **6b** verhält sich analog.



**6a–10a**,  $n = 2$ ; **6b–10b**,  $n = 3$

[\*] Prof. Dr. D. Schulte-Frohlinde, Dr. G. Koltzenburg, Dr. G. Behrens  
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie  
Stiftstraße 34–36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

Tabelle 1. ESR-spektroskopische Beobachtungen an wäßrigen Lösungen von 2-(2-Bromethyl)-1,3-dioxolan und -1,3-dioxan;  $10^{-2}$  M, 3 °C, H-Abstraktion durch  $\text{SO}_3^-$ -Radikalanionen (erzeugt im photolytischen Durchflußsystem aus  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  [1]). Bei pH 9 und 10 wurde Borat ( $10^{-2}$  M) als Puffer zugesetzt.

weitere Bedingungen	Vorläufer-Radikale	beobachtete Radikale [a]	Aufspaltungen [mT] 2H(α) 2H(β)
pH 4.5	6a	8a [b]	2.23 2.58
	6b	8b	2.23 2.59
pH 10	6a	9a	2.23 2.72
	6b	9b	2.23 2.73
pH 9	6	[9] > [8] [c]	
pH 10 und $10^{-2}$ M $\text{HPO}_4^{2-}$	6a	[10] ≈ [9] [c]	2.22 2.64 (10a)
	6b		2.22 2.63 (10b)
pH 10 und $10^{-1}$ M $\text{HPO}_4^{2-}$	6	[10] > [9] [c]	

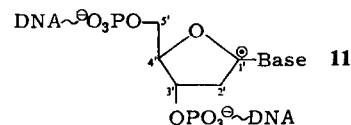
[a] Zusätzlich wurden kleine Signale von Radikalen beobachtet, die durch H-Abstraktion an Ringpositionen entstanden waren. [b]  $g = 2.0026$ . c) [8], [9], [10]: stationäre Konzentrationen der Spezies 8a, b, 9a, b bzw. 10a, b.

$\text{H}^\bullet$  und  $\text{Br}^\bullet$  wurden acidimetrisch bzw. argentometrisch nachgewiesen. Nach Erzeugung der Radikale 6a und 6b durch Pulsradiolyse haben wir in beiden Fällen durch zeit-aufgelöste Messung der Leitfähigkeitsänderungen (zur Methode siehe [1]) eine Halbwertszeit von  $(6 \pm 1) \cdot 10^{-6}$  s bei 20 °C ermittelt. Diese ordnen wir der Bildung von 7 aus 6 zu, der eine schnelle Abfangreaktion mit Wasser unter Bildung von 8 und  $\text{H}^\bullet$  folgt; in alkalischer Lösung findet eine Ringöffnung statt ( $8 \rightarrow 9$ , Tabelle 1).

In Gegenwart von Phosphat findet eine Konkurrenzreaktion ( $7 \rightarrow 10$ ) statt; bei pH 10 und  $10^{-2}$  M Phosphat entstehen die Radikale 9 und 10 nebeneinander in gleicher Konzentration (Tabelle 1); somit sind die Reaktionen  $7 \rightarrow 10$  und  $7 \rightarrow 8$  etwa gleich schnell. Dann gilt  $k(\text{HPO}_4^{2-}) \cdot [\text{HPO}_4^{2-}] = k(\text{H}_2\text{O})$ . Unter der Annahme, die Reaktion mit Phosphat sei diffusionskontrolliert ( $k(\text{HPO}_4^{2-}) \approx 5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), ergibt sich eine Halbwertszeit von ca.  $10^{-8}$  s, die wir der Lebensdauer der Trimethylen-Radikalkationen 7 in Wasser zuordnen. Lebensdauern dieser Größenordnung haben Kationen des Typs

$\text{ArylC}^+(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$  in Wasser<sup>[2]</sup>; die Kationen  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}^+$  und  $\text{ArylC}^+(\text{OCH}_2)_2$  sind langlebiger<sup>[3]</sup>.

Die Halogenidabspaltung vom C-3 eines Alkylradikals mit dem ungepaarten Elektron an C-1 ist noch nicht beschrieben worden. Ob der Abspaltung von  $\text{Br}^\bullet$  eine 3,1-Bromwanderung<sup>[4]</sup> vorausgeht, bleibt offen. Die Bildung der Ionen  $\text{Br}^\bullet$  und 7 in Wasser wird durch Solvatation ermöglicht. Eine Deprotonierung der Radikalkationen zu Allylradikalen wurde nicht beobachtet.



Die Abspaltung von  $\text{Br}^\bullet$  aus 6 betrachten wir als Modellreaktion für radikalinduzierte Strangbrüche von DNA in Wasser<sup>[5]</sup>; danach könnten vielleicht auch DNA-1'-Radikale 11 unter Strangbruch Phosphorsäureestergruppen aus der 3'-Position (oder in weiterer Analogie aus der 5'-Position) abspalten.

Eingegangen am 21. Februar,  
in veränderter Fassung am 15. April 1983 [Z 281]

- [1]  $\tau_{1/2}(1) \leq 4 \cdot 10^{-8}$  s, da 1 mit  $\text{O}_2$  nicht abfangbar ist;  $\tau_{1/2}(2) = 10^{-4}$  s in  $\text{H}_2\text{O}$ : G. Behrens, E. Bothe, G. Koltzenburg, D. Schulte-Frohlinde, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1980, 883; *ibid.* 1981, 143. Dort ist nur der Zerfall des zu 1 analogen Radikals mit  $\text{Cl}^\bullet$  als Abgangsgruppe aufgeführt; Radikale mit  $\text{Br}^\bullet$  (1) oder mit  $\text{F}^\bullet$  als Abgangsgruppe verhalten sich aber genauso.
- [2] P. R. Young, W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 8283; Lebensdauern durch Abfangreaktionen bestimmt.
- [3] R. A. McClelland, M. Ahmad, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7031; extrapolierte Lebensdauern aus Stopped-Flow-Experimenten in stark sauren Lösungen.
- [4] Die 1,3-Wanderung einer CN-Gruppe in einem Radikal wurde vor kurzem beschrieben, A. Bury, P. Bougeard, S. J. Corker, M. D. Johnson, M. Perlmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1982, 1367.
- [5] Modellreaktionen für Strangbrüche der DNA-4'-Radikale: G. Behrens, G. Koltzenburg, D. Schulte-Frohlinde, *Z. Naturforsch. C37* (1982) 1205.

## NEUE BÜCHER

**Carbocationic Polymerization.** Von J. P. Kennedy und E. Maréchal. John Wiley and Sons, Chichester 1982. XX, 510 S., geb. £ 55.50.

Die technische Gewinnung von Polymeren durch kationische Polymerisation beschränkt sich einerseits auf wenige Monomere, z.B. Isobutylene, Vinylether und Trioxan. Andererseits befassen sich aber schätzungsweise 5–7% aller wissenschaftlichen Publikationen auf dem Polymergebiet mit Mechanismus, Kinetik oder Thermodynamik der kationischen Homo- und Copolymerisation, mit Monomer- oder Oligomersynthesen.

Es ist daher sehr zu begrüßen, daß jetzt von zwei kompetenten Autoren, aufbauend auf ihren langjährigen eigenen Arbeiten, ein breit angelegter Überblick über dieses noch in ständiger Entwicklung befindliche Gebiet gegeben wird.

In zwei einleitenden Kapiteln werden die Besonderheiten der kationischen Polymerisation hervorgehoben sowie einige allgemeine Begriffe und die Nomenklatur erläutert. Als „kationische Monomere“ werden Verbindungen defi-

niert, die „kationisierbar“ und befähigt sind, andere Moleküle der gleichen Verbindung wiederum zu kationisieren, unabhängig davon, ob sich auf diese Weise ein Hochpolymer bildet. In einer Tabelle sind etwa 200 Verbindungen (mit wenigen Ausnahmen ungesättigte Kohlenwasserstoffe) zusammengestellt, die dieser Definition entsprechen. Die meisten bilden allerdings nur Oligomere. Leider ist zu dieser Tabelle keine Literatur zitiert; der Leser wird auf ein früher erschienen Buch von J. P. Kennedy verwiesen (Cationic Polymerization of Olefins: A Critical Inventory; Wiley, Chichester 1975). Weitere Tabellen enthalten häufig gebrauchte Initiatoren vom Typ der Brønsted-Säuren, Carbokationen-Salze und Friedel-Crafts-Verbindungen. Sehr eingehend wird im Kapitel 4 die Chemie der carbokationischen Polymerisation behandelt. An den am besten untersuchten Monomeren wie Styrol, Isobutylene, Vinylether und einigen längerkettigen  $\alpha$ -Olefinen werden Initiierungsreaktionen (einschließlich Photo- und Elektroinitiierung), Wachstums-, Abbruch- und Übertragungsreaktionen sowie die von Kennedy entwickelte „Inifer-Metho-